



(19)

07783-0070
(11) Publication number: **10087326 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **08243341**

(51) Int'l. Cl.: **C01F 17/00 C01B 13/14 G02B 1/11**

(22) Application date: **13.09.96**

(30) Priority:

(43) Date of application publication: **07.04.98**

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: **YAO TAKESHI**

(72) Inventor: **YAO TAKESHI**

(74) Representative:

(54) RARE EARTH METAL OXIDE WITH COATING FILM OF RARE EARTH METAL FLUORIDE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED:

To obtain a rare earth metal oxide excellent in moisture resistance by forming a coating film of a rare earth metal fluoride on the surface of a rare earth metal oxide.

SOLUTION: The coating film of a rare earth metal fluoride is formed on the surface of a rare earth metal oxide selected among lanthanum oxide, neodymium oxide and a solid soln. of rare earth metal oxides essentially including them. The rare earth metal fluoride is lanthanum fluoride and/or neodymium fluoride. The thickness of the coating film may be arbitrarily regulated if the oxide is made moistureproof by the film. The method of forming the coating

method of forming the coating film is not especially limited but the film is typically formed by fluorinating the surface of the oxide by immersion in a hydrofluoric acid soln. or exposure to gaseous hydrogen fluoride.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-87326

(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 1 F 17/00

識別記号

F I

C 0 1 F 17/00

G

C 0 1 B 13/14

C 0 1 B 13/14

B

G 0 2 B 1/11

G 0 2 B 1/10

A

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平8-243341

(22)出願日

平成8年(1996)9月13日

(71)出願人 595038084

八尾 健

大阪府交野市郡津2丁目28番12号

(72)発明者 八尾 健

大阪府交野市郡津2丁目28番12号

(74)代理人 弁理士 津国 勝 (外3名)

(54)【発明の名称】 希土類フッ化物被膜を有する希土類酸化物

(57)【要約】

【課題】 酸化ランタンおよび酸化ネオジムに耐湿性を付与する。

【解決手段】 酸化ランタン、酸化ネオジムまたはこれらを主成分として含む希土類酸化物固溶体からなる群より選ばれた希土類酸化物であって、希土類フッ化物からなる被膜を有する希土類酸化物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ランタン、酸化ネオジムまたはこれらを主成分として含む希土類酸化物固溶体からなる群より選ばれた希土類酸化物であって、希土類フッ化物からなる被膜を有する希土類酸化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ化物被膜を有するランタンまたはネオジムの酸化物に関し、さらに詳細には、該フッ化物被膜によって耐湿性を付与された希土類酸化物に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化ランタンおよび酸化ネオジムは、高い屈折率を利用して光学ガラスの成分としてレンズなどに用いられ、また光学レンズの反射防止コーティング剤としても用いられる。さらに、酸化ランタンは、蛍光体原料として用いられるほか、チタン酸バリウムやチタン酸ストロンチウムに添加して、誘電特性を向上させるのに用いられる。一方、酸化ネオジムは、ガラスの物理消色、レーザーなどに用いられる。

【0003】しかしながら、酸化ランタンや酸化ネオジム、またはこれらを主成分として含む希土類酸化物固溶体は、吸湿性が著しく、空気に接すると、空気中の水分と反応して、酸化物が水酸化物に変化し、あるいはさらに空気中の炭酸ガスと反応して炭酸塩を形成するに至る。そのため、これらの希土類酸化物は、保存中に空気中の水分との接触を避ける必要があるばかりでなく、秤量中に重量が増加して必要量の正確な秤り取りが困難であり、また、酸化物粉末が湿気によって凝集して塊状になるので、作業性を損ねる。あるいは、薄膜として使用する場合、湿気によって変質して、本来の物性を発揮できなくなる。

【0004】そのため、疎水性の有機物や撥水性を付与するシラン化合物などによる処理も考えられるが、操作が煩雑であり、また使用目的によっては、このような有機物の存在が望ましくない。したがって、酸化ランタン、酸化ネオジムおよびこれらを主成分として含む希土類酸化物であって、耐湿性に優れるものが求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このような要求にこたえて、耐湿性に優れた上記の希土類酸化物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するために研究を重ねた結果、これらの希土類酸化物の表面に、希土類フッ化物の被膜を形成することによってその目的を達成しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、酸化ランタン、酸化ネ

2

オジムまたはこれらを主成分として含む希土類酸化物固溶体からなる群より選ばれた希土類酸化物であって、希土類フッ化物からなる被膜を有する希土類酸化物に関する。

【0008】

【発明の実施の態様】本発明において、被膜を形成させる対象の希土類酸化物は、酸化ランタン、酸化ネオジム、これら相互の固溶体、およびこれらを主成分とする、すなわち、上記の酸化物の1種または2種を合計50重量%以上含む希土類酸化物固溶体である。以下、特にことわらない限り、「希土類酸化物」とは、上記の範囲内の酸化物をいう。

【0009】形状は特に限定されず、任意の粒子径を有する粉末、粒状物、錠剤、基材表面に形成された析出物や任意の膜厚を有する膜、成形品などが例示されるが、本発明の効果を特に顕著に發揮するのは、空気中の水分の影響を受けやすい粉末および薄膜である。

【0010】上記の希土類酸化物の表面に形成される被膜は、該酸化物に対応する希土類フッ化物、すなわちフッ化ランタンおよび/またはフッ化ネオジムである。被膜の厚さは任意であって、該酸化物を防湿性にする厚さがあれば十分であり、X線回折(XRD)によって希土類フッ化物のピークが確認されるか、電子分光法(ESCA)によって酸化物の表面に希土類フッ化物の存在が確認される厚さであれば、その耐湿性を発揮できる。

【0011】希土類フッ化物の形成方法は特に限定されない。代表的には、希土類酸化物をフッ化水素酸溶液に浸漬し、またはフッ化水素ガスに暴露することにより、酸化物の表面をフッ素化して、希土類フッ化物被膜を形成できる。

【0012】上記の方法による場合、フッ化水素の量は、用いる希土類酸化物の表面積によっても異なり、該表面積から計算される量よりも過剰に用いるが、該酸化物に対して、通常5モル%以上であればよい。フッ化水素酸溶液を用いる場合、濃度は高いほど好ましく、たとえば20~51重量%で用いられる。

【0013】浸漬は常温付近、たとえば5~50°Cの範囲でよく、たとえば30°Cで攪拌しつつ30分以上、たとえば24時間行えばよい。

40 【0014】

【発明の効果】本発明の希土類フッ化物被覆を有する希土類酸化物は、耐湿性に優れ、したがって保存性および作業性がよく、正確に他の成分に配合でき、また湿気の存在下においても安定して使用できる。したがって、本発明の希土類酸化物は、光学ガラス、そのコーティング剤、蛍光体、誘電体などの原料として使用でき、またレーザー物質などとして広範囲の用途に用いられる。

【0015】

【実施例】以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これらの実施例に

3

よって限定されるものではない。これらの実施例および比較例において、酸化ランタンおよび酸化ネオジムは、いずれも試薬級のものを用いた。

【0016】実施例1

酸化ランタン粉末1.5gを46重量%のフッ化水素酸水溶液400ml中に入れて、30°Cで24時間攪拌した。その後、溶液中の粉末をろ別し、2日間風乾した。得られた試料は、外観上は当初の酸化ランタン粉末から変化していなかった。該試料のXRDを測定したところ、図1(a)に示すように、大部分が酸化ランタンのピークであり、微量のフッ化ランタンのピークが認められた。また、電子分光法(ESCA)によって試料表面を分析したところ、表面にフッ素原子の存在が認められた。以上のことから、該試料は表面にフッ化ランタン被膜を有する酸化ランタン粉末であることが確認された。

【0017】このようにして得られた試料0.75gを蒸留水200ml中に入れて、30°Cで24時間攪拌した。その後、粉末をろ別し、1日間風乾した。ついで、粉末のXRDを測定したところ、図1(b)に示すように、フッ化ランタン被膜を形成した直後の試料のXRDと変わらず、大部分が酸化ランタンのピークで、微量のフッ化ランタンのピークがあり、水酸化ランタンのピークは認められなかった。

【0018】以上の実験結果から、表面に形成されたフッ化ランタン被膜によって酸化ランタンが保護されていることは明瞭である。

【0019】比較例1

酸化ランタン粉末1.5gを試料瓶から取出して、空気中に1時間放置した。その後、XRDを測定したところ、酸化ランタンのピーク以外に、多量の水酸化ランタンのピークが観測された。さらに空気中に1日間放置した後にXRDを測定したところ、水酸化ランタンのピークのみが観察された。

【0020】比較例2

酸化ランタン粉末1.5gを蒸留水400ml中に入れて、30°Cで24時間攪拌した。その後、粉末をろ別し、2日間風乾した。得られた試料のXRDを測定したところ、図1(c)に示すように、水酸化ランタンのピークのみが観察された。すなわち、酸化ランタンは完全

10
4

に水と反応して、水酸化ランタンになっていた。

【0021】実施例2

酸化ネオジム粉末1.5gを46重量%のフッ化水素酸水溶液400ml中に入れて、30°Cで24時間攪拌した。その後、溶液中の粉末をろ別し、2日間風乾した。該試料のXRDを測定したところ、大部分が酸化ネオジムのピークであり、微量のフッ化ネオジムのピークが認められた。このことから、該試料は表面にフッ化ネオジム被膜を有する酸化ネオジム粉末であることが確認された。

【0022】このようにして得られた試料0.75gを蒸留水200ml中に入れて、30°Cで24時間攪拌した。その後、粉末をろ別し、1日間風乾した。ついで、粉末のXRDを測定したところ、フッ化ネオジム被膜を形成した直後の試料のXRDと変わらず、大部分が酸化ネオジムのピークで、微量のフッ化ネオジムのピークがあり、水酸化ネオジムのピークは認められず、実施例1の場合と同様の効果が確認された。

【0023】比較例3

20 酸化ネオジム粉末1.5gを蒸留水400ml中に入れて、30°Cで24時間攪拌した。その後、粉末をろ別し、2日間風乾した。得られた試料のXRDを測定したところ、酸化ネオジムのピークとともに、多量の水酸化ネオジムのピークが観察された。すなわち、酸化ネオジムは一部が水と反応して、水酸化ネオジムになっていた。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸化ランタンおよびフッ化ランタン被膜を有する酸化ランタンのXRDチャートの比較図である。

30 (a) 実施例1により、フッ化ランタン被膜を形成した酸化ランタン

(b) 実施例1により、フッ化ランタン被膜を有する酸化ランタンを蒸留水に浸漬したもの

(c) 比較例2により、非処理酸化ランタンを蒸留水に浸漬したもの

【符号の説明】

- 1 酸化ランタンのピーク
- 2 フッ化ランタンのピーク
- 3 水酸化ランタンのピーク

【図1】

